



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11031520 A**(43) Date of publication of application: **02 . 02 . 99**

(51) Int. Cl.

H01M 8/04**H01M 4/86****H01M 8/02****H01M 8/12**(21) Application number: **10080720**(22) Date of filing: **27 . 03 . 98**(30) Priority: **13 . 05 . 97 JP 09121982**(71) Applicant: **MAZDA MOTOR CORP**(72) Inventor: **HIRANO SHINICHI
FUJIKAWA FUTOSHI****(54) SOLID HIGH MOLECULAR TYPE FUEL CELL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate a humidification mechanism for an oxidizing gas so as to be compact by adjusting, so that a decreasing water content with the oxidizing gas on a cathode catalyst electrode side is equal to the sum of a produced water content through oxidization reaction on the electrode and a moving water content from a fuel-supplied anode side catalyst electrode side via a solid high molecular electrolyte film.

SOLUTION: A moving water content from a humidified hydrogen-supplied anode side to a cathode side is the difference of electric penetration flow with protons movement and the reverse diffusion flow of reaction

produced water, and is changed according to the supply amount of a humidifying water content and the film thickness of a solid high molecular electrolyte film. The supply amount of the humidifying water content and the water content accompanying air or the like is changed according to a temperature. As the adjustment means for the water content when the air is not humidified, preferably the electrolyte film thickness is set to about 20 to 80 μm , and the operation temperature is set to about 50 to 70°C. Although a thinner film thickness is preferable, an output characteristic deteriorates resulting from gas leakage when the thickness is 20 μm or less, and the output is reduced resulting from anode side dry out, when the temperature becomes less than about 50°C.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-31520

(43)公開日 平成11年(1999) 2月2日

| | | | | |
|-------------------------|------|--------------|--|---|
| (51)IntCl. ⁶ | 識別記号 | F I | | |
| H 0 1 M 8/04 | | H 0 1 M 8/04 | | K |
| | | | | T |
| 4/86 | | 4/86 | | Z |
| 8/02 | | 8/02 | | P |
| 8/12 | | 8/12 | | |

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-80720

(22)出願日 平成10年(1998) 3月27日

(31)優先権主張番号 特願平9-121982

(32)優先日 平9 (1997) 5月13日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72)発明者 平野 伸一

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72)発明者 藤川 太

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

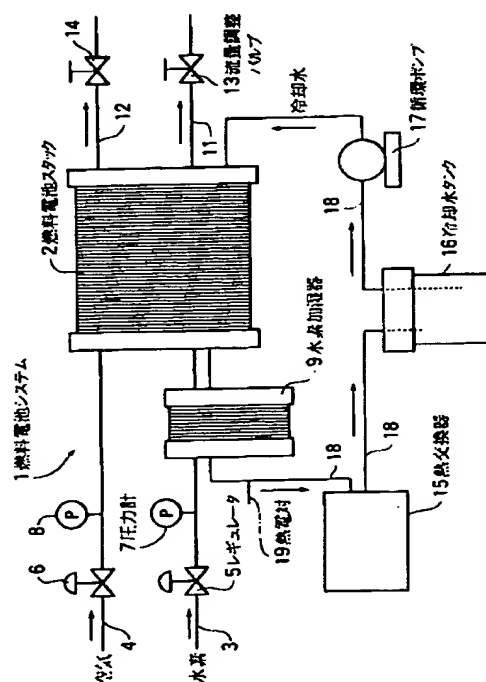
(74)代理人 弁理士 中村 総 (外7名)

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57)【要約】

【課題】出力性能を低下させることなく、酸化ガス側の加湿装置を不要化して、燃料電池システムのコンパクト化を図る。

【解決手段】この関係から温度が約80℃以下好ましくは70℃において上記の望ましい燃料電池における水分バランスが得られることが判明する。約50℃を下回るとアノード側の水分供給量(最大値)J_{A(MAX)}が上記水分移動量J_Mに及ばなくなり、アノード側のドライアウトの問題が生じる。約50℃から80℃の範囲で運転するのが望ましい。膜厚が20ミクロン以下では、ガスのリークが無視できなくなり、かえって出力特性が低下する。固体高分子電解質膜の厚さは、約20ミクロンから80ミクロンで、好ましくは、20ないし50ミクロン程度が望ましい。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】** 固体高分子電解質膜と、

該固体高分子電解質膜の一方の側に配置され燃料ガスが供給されるアノード触媒電極と、

固体高分子電解質膜の他方の側に配置され、酸化ガスが供給されるカソード触媒電極とを備えた固体高分子型燃料電池において、

酸化ガスが同伴することによってカソード触媒電極側で減少する水分量を、燃料電池の酸化還元反応中にアノード触媒電極側から固体高分子電解質膜を介して移動することによってカソード触媒電極側で増大する水分量及びカソード触媒電極側で酸化反応によって生成する水分量との合計量に等しくなるように調整する調整手段を備えたことを特徴とする固体高分子燃料電池。

【請求項 2】 固体高分子電解質膜と、

該固体高分子電解質膜の一方の側に配置され燃料ガスが供給されるアノード触媒電極と、

固体高分子電解質膜の他方の側に配置され、酸化ガスが供給されるカソード触媒電極とを備えた固体高分子型燃料電池において、

固体高分子電解質膜の厚さが約 20 ミクロンから 80 ミクロンであり、

前記燃料電池の運転温度が約 50℃ から約 70℃ の範囲に維持されていること特徴とする固体高分子燃料電池。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 において、前記燃料ガスが水素であり、前記酸化ガスが空気であることを特徴とする。

【請求項 4】 固体高分子電解質膜と、

該固体高分子電解質膜の一方の側に配置され燃料ガスが供給されるアノード触媒電極と、

固体高分子電解質膜の他方の側に配置され、酸化ガスが供給されるカソード触媒電極とを備えた固体高分子型燃料電池において、

アノード触媒電極側の水分供給量が電解質膜中の水分移動量以上になるように燃料電池の運転温度を制御する制御手段を備えたことを特徴とする固体高分子燃料電池。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 において電解質膜の厚さがほぼ 50 ミクロン以下であることを特徴とする固体高分子燃料電池。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 において、酸化ガスの加湿手段を備えていないことを特徴とする固体高分子燃料電池。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 において、前記電解質膜の触媒層厚さがほぼ 10 ミクロン以下であることを特徴とする固体高分子燃料電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【本発明の背景】 本発明は、固体高分子燃料電池に関し、特に、燃料電池の電解質膜への水分供給に関する。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子燃料電池 (polymer electrolyte fuel cell) は、常温に近い温度での運転が可能であり、高いエネルギー変換効率及び高い出力効率を達成することができる。このため固体高分子燃料電池は、移動用電源あるいは電気自動車の動力源として注目されている。固体高分子燃料電池は、水素イオン伝導性の固体高分子電解質膜を白金触媒を担持したカーボン電極で挟み込んで構成される発電素子、すなわち固体高分子電解質膜-電極接合体及び各電極面にそれぞれの反応ガスを供給するためのガス通路を画成するとともに、発電素子を両側から支持するガス分離部材とを積層した構造を有する。そして、一方の電極に水素ガスすなわち燃料ガスを供給し、他方の電極に酸素あるいは空気すなわち酸化剤ガスを供給して、反応ガスの酸化還元反応にかかる化学エネルギーを直接電気エネルギーとして抽出するようになっている。すなわち、アノード側で水素ガスがイオン化して固体高分子電解質中を移動し、電子は、外部負荷を通過してカソード側に移動し、酸素と反応して水を生成する一連の電気化学反応による電気エネルギーを取り出すことができるものである。固体高分子電解質膜中を水素イオンは水分子を伴い移動するため固体高分子電解質膜が乾燥してしまうと、イオン伝導率が低下し、エネルギー変換効率が低下してしまう。このため、良好なイオン伝導を保つために固体高分子電解質膜に水分を供給する必要がある。固体高分子電解質膜への水分の供給のために、従来の構造では、燃料ガス及び酸化ガスを加湿するための加湿装置が設けられていた。図 1 を参照すると、従来の固体高分子電解質膜を用いた燃料電池システム 1 の概略図が示されている。

【0003】 このシステム 1 では、上記の固体高分子燃料電池を積層した燃料電池スタック 2 が設けられ、該燃料電池スタック 2 には、燃料ガスとしての水素が供給管 3 を介して供給される。また、酸化剤ガスとしての空気が供給管 4 を介して該燃料電池スタック 2 のそれぞれのカソード側に供給される。これらの水素及び空気の圧力を制御するためにレギュレータ 5、6 がそれぞれ設けられるとともに、供給圧力を計測する圧力計 7、8 が設けられる。また、それぞれの供給系には、供給ガスを加湿するために水素加湿器 9 及び空気加湿器 10 が設けられ所定量の水分を同伴した状態で燃料電池スタック 2 に供給されるようになっている。また、燃料電池スタック 2 からの空気及び水素排出管 11、12 には、それぞれ流量調整バルブ 13、14 が設けられる。

【0004】 また、燃料電池システム 1 には系内の温度を制御するための温度制御機構が設けられており、この燃料電池スタック 2 に冷却水を供給することによって温度を制御するようになっている。温度制御機構は、熱交換器 15、冷却水タンク 16 冷却水循環ポンプ 17 を備えている。冷却水循環配管 18 には、温度を測定するための熱電対 19 が配置される。なお、図示していないが

酸化剤ガスとして空気を使用する場合には、空気を所定の供給圧力まで加圧するためにエアーコンプレッサーが必要となる。

【0005】

【本発明が解決しようとする課題】自動車のような移動体の動力源として燃料電池を適用する場合には、スペース上の制約のためにコンパクト化が要求される。この場合、燃料電池の積層構造だけでなく、エアーコンプレッサー、加湿装置等の周辺機器を含む全体の燃料電池システムについてコンパクト化を図ることが必要となる。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような事情に鑑みて構成されたもので、燃料電池システムのうち加湿装置、特に酸化剤ガス側の加湿装置のコンパクト化を図ることによって固体高分子燃料電池システムのコンパクト化を達成することを目的とする。この目的を達成するために、本発明の固体高分子燃料電池は以下の特徴を有する。すなわち、固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の一方の側に配置され燃料ガスが供給されるアノード触媒電極と、固体高分子電解質膜の他方の側に配置され、酸化ガスが供給されるカソード触媒電極とを備えた固体高分子型燃料電池において、酸化ガスが同伴することによってカソード触媒電極側で減少する水分量を、燃料電池の酸化還元反応中にアノード触媒電極側から固体高分子電解質膜を介して移動することによってカソード触媒電極側で増大する水分量及びカソード電極側で酸化反応によって生成する水分量との合計量に等しくなるように調整する調整手段を備えたことを特徴とする。

【0007】たとえば、固体高分子電解質膜の厚さを約20ミクロンから80ミクロンとし好ましくは、電解質膜の厚さがほぼ50ミクロン以下とする。前記燃料電池の運転温度を約50℃から約80℃、好ましくは、60℃から70℃の範囲に維持することによって、固体高分子燃料電池が酸化還元反応を行う際のカソード側での水分量を良好な状態で持続させることができる。なお、好ましい態様では、前記燃料ガスが水素であり、前記酸化ガスが空気である。本発明の好ましい態様では、酸化ガスの加湿手段を備えていない。これによって、燃料電池システム全体のコンパクト化を著しく促進することができる。好ましい態様では、前記電解質膜における触媒層厚さがほぼ10ミクロン以下である。

【0008】

【発明の実施の形態】上記したように固体高分子電解質膜は、含水状態でプロトンすなわち水素イオンの移動を可能とすることによって、電流回路を外部に形成することができ、これによって外部仕事を行う燃料電池が形成される。すなわち、燃料電池を構成するためには、固体

$$J_{A(\text{MAX})} = (P_W(T) / (P_A - P_W(T))) \cdot i / 2 a F \quad (3)$$

ここで、a：水素ガスの利用率

高分子電解質膜が水分を保有していることが必要である。この場合固体高分子電解質膜のカソード触媒電極側では酸化反応によって水が生成するが、この生成水がカソード触媒電極側で過剰になると、燃料電池の出力性能は低下する。したがって、出力性能の維持するためには、燃料電池反応による生成水を燃料電池から適度に排出することが必要である。つまり膜中水分が不足してもカソード触媒電極の水分の留保が過剰となっても固体高分子燃料電池の性能劣化を招くことになる。燃料ガス及び酸化ガス含水量は、適正範囲内に維持される必要がある。

【0009】固体高分子電解質膜中の水分移動は、電気浸透流といわれるプロトン移動にともなうアノード側からカソード側への移動と、反応生成水の逆拡散流といわれるカソード側からアノード側への水分移動がある。したがって、固体高分子電解質膜のアノード側またはカソード側の水分の収支は電気浸透流と逆拡散流の量によって決まる。一般に、電気浸透流が逆拡散流を上回るためにアノード側は水素ガスの加湿により水分を供給する必要がある。一方、カソード側においては、酸化ガスとして空気を使用する場合には、化学量論流量比でアノード側の水素流量の約2.5倍が流通することとなる。このため、同じ反応ガス利用率で運転すると、空気を加湿しない場合には、アノード側の2.5倍の水分量がカソード側から空気に同伴して持ち去られることとなる。

【0010】カソード側では、生成水が発生し、逆拡散流を上回る電気浸透流が流入することによってアノード側に比較すると水分量は多くなるが上記のようにガスの流量がアノード側よりも多くなることによって、水分の不足状態が生じることとなる。従来では、空気の加湿装置を設置することによって、カソード側の水分不足の問題に対応していた。しかし、本発明者らの研究によって、空気の加湿装置を省略しても、所望の出力性能を維持することができる燃料電池を提供することができたものである。図2には、燃料電池の水分移動モデルが示されている。固体高分子電解質膜の水分移動は上記から明らかに電気浸透流と逆拡散流との差が固体高分子電解質膜における見かけの水和量を用いて以下の式で表される。

【0011】

$$J_M = S i / F \quad (1)$$

ここで、 J_M ：固体高分子電解質膜中の水分移動量

S ：見かけの水和量

i ：電流密度 (A/cm^2)

またカソード側で反応により生成する水分量 J_W は、

$$J_W = i / 2 F \quad (2)$$

であらわされる。アノード側の加湿による水分供給量

(J_A) の最大値 $J_{A(\text{MAX})}$ は、以下のように表される。

$$J_{A(\text{MAX})} = (P_W(T) / (P_A - P_W(T))) \cdot i / 2 a F \quad (3)$$

P_A ：水素の供給圧

$P_w(T)$: 温度 T (°C) における飽和水蒸気分圧
カソード側において空気に同伴して排出される水分量

$$J_{C(MAX)} = (P_w(T) / (P_c - P_w(T))) \cdot 5i / 4cF \quad (4)$$

ここで、 c : 空気の利用率

P_c : 空気の供給圧

で表される。

【0012】燃料電池における酸化還元反応の反応中において、上記から固体高分子電解質膜をアノード側からカソード側に移動する水分移動量 J_M と酸化反応によって生成する水分量 J_W との合計量と、カソード側から空気と同伴して系外に持ち出される水分量 J_c とが釣り合うこと、及び固体高分子電解質膜中を移動する水分量 J_M とアノード側に供給される水分量 J_A とが釣り合うことが重要である。もし、カソード側から空気と同伴して系外に持ち出される水分量 J_c が、固体高分子電解質膜をアノード側からカソード側に移動する水分移動量 J_M と酸化反応によって生成する水分量 J_W との合計量よりも多いと、カソード側において所望の水分量が確保出来なくなる。すなわち、カソード側でドライアウト現象が生じることとなる。

【0013】また、アノード側に供給される水分量 J_A が上記電解質膜中を移動する水分量 J_M よりも少ない場合には、アノード側がドライアウトを生じることとなる。いずれの場合にも、全体として燃料電池の出力性能を低下させることとなる。カソード側において空気の同伴して排出される水分量 (J_c) の最大値 $J_{C(MAX)}$ 及びアノード側の加湿による水分供給量 (J_A) の最大値 $J_{A(MAX)}$ は、それぞれ当該温度における飽和水蒸気量である。したがって、この最大値 $J_{C(MAX)}$ 及び $J_{A(MAX)}$ は、温度に依存し、温度が上昇すると急激に増大する。したがって、アノード側の水分供給量 J_A 及びカソード側の水分同伴量 J_c も同様に温度が上昇すると増大する。この結果、カソード側では供給する空気の温度が高い場合には、ドライアウトが生じ易くなるので、供給する空気への加湿量を低減させるためには運転温度は低い方が望ましい。

【0014】一方、アノード側では供給ガスの温度が低い場合には、水分供給量 J_A と膜中の水分移動量 J_M とが拮抗する。そして、温度がある程度以上低くなった場合には、水分供給量 J_A が水分移動量 J_M より低くなってやはりドライアウトの問題が生じる。ところで、固体高分子電解質膜の膜厚を薄くすることによって逆拡散流が増大するため全体として電解質膜中の水分移動量 J_M が減少することが分かっている。この理由は、電解質膜中の水分の濃度勾配がアノード側とカソード側との間で急激になるためであると考えられている。したがって、低い温度での運転することによってアノード側において水分供給量 J_A が減少することによって、アノード側でドライアウトの問題が生じるのを防止するためには、電解質膜の厚さを薄くのが望ましい。

(J_c) の最大値 $J_{C(MAX)}$ は、

【0015】

【実施例】

運転温度

図3を参照すると、電解質膜中の水分移動量 J_M とアノード側の水分供給量 (最大値) $J_{A(MAX)}$ 及びカソード側において水分排出量 (最大値) $J_{C(MAX)}$ と温度との関係が示されている。水分移動量 J_M については、見かけの水和量 S を (水畑他 “固体高分子型燃料電池の作動中における水分移動”、電気化学協会第61回大会講演要旨集1994) より引用して求めた。60°C以下の S は、70°Cでの値を用いた。この関係から温度が約80°C以下好ましくは70°Cにおいて上記の望ましい燃料電池における水分バランスが得られることが判明する。なお、約50°Cを下回るとアノード側の水分供給量 (最大値) $J_{A(MAX)}$ が上記水分移動量 J_M に及ばなくなり、アノード側のドライアウトの問題が生じる。したがって、約50°Cから80°Cの範囲で運転するのが望ましい。

【0016】固体高分子電解質膜の厚さ

図4を参照すると、空気の供給量と運転温度とを変化させた時の燃料電池の出力特性が示されている。膜厚は100ミクロンのものと50ミクロンのものを用いた。電流密度は0.5 A/cm² であり、出力特性は、単一の燃料電池構造の出力電圧で評価したものである。これによれば、膜厚が薄い50ミクロンの方が出力電圧が高く、また、運転温度が低い方が出力が高いことが判明する。運転温度が高い場合に出力特性が低下するのは、上記したようにカソード側においてドライアウトが生じているためであると考えられる。

【0017】上記のように電解質膜の厚さを薄くすると電解質膜のアノード側とカソード側との水分バランスをとるのが容易となる。したがって、電解質膜の水分バランスの観点では、電解質膜の薄くするのが望ましい。しかし、膜厚が20ミクロン以下では、ガスのリークが無視できなくなり、かえって出力特性が低下する。したがって、固体高分子電解質膜の厚さは、約20ミクロンから80ミクロンで、好ましくは、20ないし50ミクロン程度が望ましい。図5には、運転温度を60°Cとして、ガス流量を変化させた場合の内部抵抗の変化が示されている。電解質膜の薄い方が内部抵抗が少なく燃料電池に望ましいことが判明する。

【0018】触媒層の厚さ

固体高分子燃料電池の出力性能は、高電流密度域で発生する濃度分極を抑えることにより、いかに高い電圧が出力できるかによって決まる。濃度分極は反応領域すなわち触媒層厚さを薄くすることによって改善することができ、限界電流を高めることができる。また、反応領域を薄くすることにより酸素の低分圧状態での運転にお

いても高い反応効率即ち、高出力を維持することができる。すなわち、空気の低圧縮運転が可能となり、エアーコンプレッサーの駆動動力を低減することができる。本発明者らの研究によれば、好ましくは、約20～40 Åの径の白金触媒粒子を約1000 Å程度のカーボンブラック粒子に担持させて触媒層を形成することによりほぼ10ミクロン程度の厚さで十分な性能を確保することができることが確認された。10ミクロン程度の厚さでは、触媒層を構成する白金触媒粒子とカーボンブラックとの重量比は、ほぼ50パーセント程度であり、触媒層の厚さが薄くなるにしたがって、白金触媒の重量比は増大する。しかし、白金触媒の径を上記の好ましい範囲に維持しつつ、カーボンブラックに担持させて触媒層を構成する場合、白金の担持割合は約60重量パーセント程度が限界である。

【0019】したがって、触媒層の厚さは、製造上の観点から約10ミクロン程度が現実的には、限界厚さと考えられる。なお、触媒層厚さを約10ミクロン程度とし全体の電解質膜の厚さを20ミクロン程度とした場合、反応ガスの圧力を約0.15 MPa程度としても出力性能を悪化させることなく燃料電池システムの運転を行うことができる。なお、上記のような約10ミクロン程度の厚さを有する触媒層形成材料は、ジャパングアテックス(JGI)社から入手可能である。

【0020】好ましい実施例にかかる燃料電池システム、図6に本発明に従う図1と同様の燃料電池システムの概略系統図が示されている。本発明に従う燃料電池システムは、空気加湿器を備えていないことを除いて従来の燃料電池システムと同様の装置構成を有する。図7には、本発明に従う燃料電池について運転温度を変化させた場合の出力特性が示されている。なおこの例において用いた固体高分子電解質膜の厚さは20ミクロンである。この結果から、温度の低い方が出力特性が良いことが判明する。特に、温度が上昇すると低電流密度域の特性が低下する。低電流密度域においては、化学量論流量が小さくなり、この結果空気の利用率が相対的に低下することにより、カソード側での水分排出量が大きくなって、ドライアウトの傾向が生じているためと考えられる。

【0021】図8を参照すると、運転温度を60℃とした場合において、図1に示すような従来の空気加湿装置を備えた燃料電池と、図6に示すような空気加湿装置を有しない燃料電池との間で出力特性を比較したものである。この結果によれば、加湿装置を備えていないシステムは出力性能の低下が生じないことが判明する。すなわち、本発明によって出力性能の低下を招くことなく、空

気の無加湿運転が可能となり、空気加湿器を無用化することができる。図7において、むしろ高い電流密度のもとでは、空気の無加湿運転の方が高出力性能であることを示している。図9には、200 cm² X 60セルスタックを用いた本発明にかかる燃料電池の空気側無加湿運転の出力特性が示されている。この場合の運転条件は、水素圧力0.15 MPaである。このとき、図に示すように、100 A (0.5 A/cm²) において3.8 KWの出力と、出力密度0.31 KW/lを達成した。

【0022】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、出力性能の低下を招くことなく、カソード側に供給される酸化ガスの加湿機構を省略することができ、燃料電池システムのコンパクト化を有効に促進することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の燃料電池システムの全体概略構成図、

【図2】燃料電池における水分移動モデルを示す説明図、

【図3】水分移動量の温度依存性を表す図、

【図4】運転温度とガス流量を変化させた場合の出力電圧の変化特性を示す図、

【図5】ガス流量を変化させた場合の固体高分子電解質膜の内部抵抗の特性を示す図、

【図6】本発明にかかる燃料電池システムの全体概略構成図、

【図7】運転温度を変化させた場合の電流と出力特性との関係を示す図、

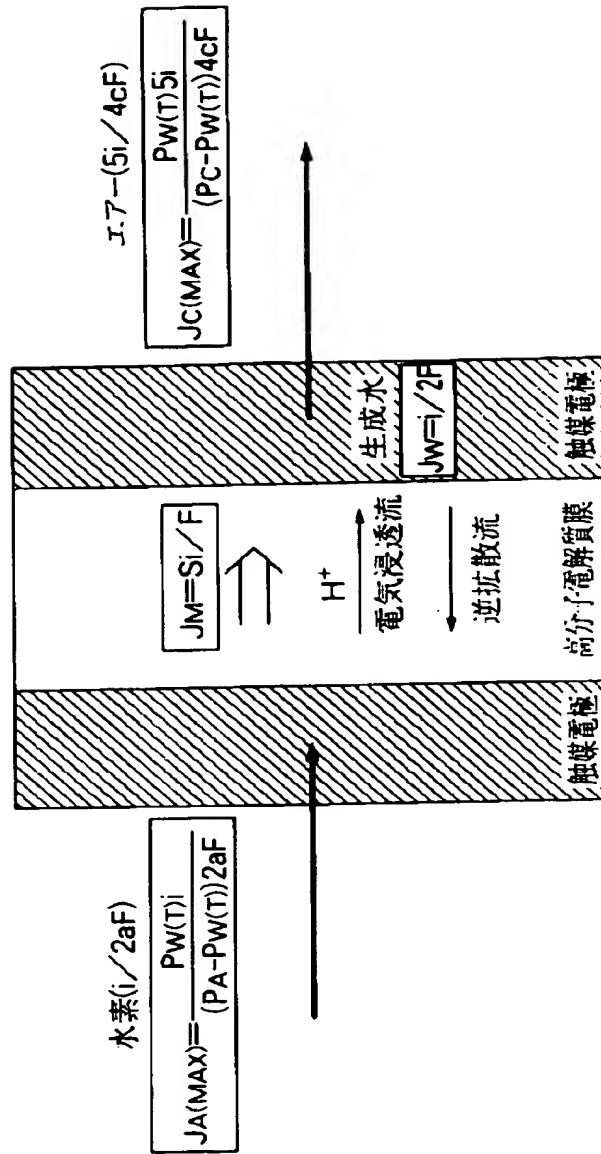
【図8】空気側の加湿運転と無加湿運転における電流と出力電圧との関係を示す図、

【図9】本発明に従う燃料電池の出力特性を示す図である。

【符号の説明】

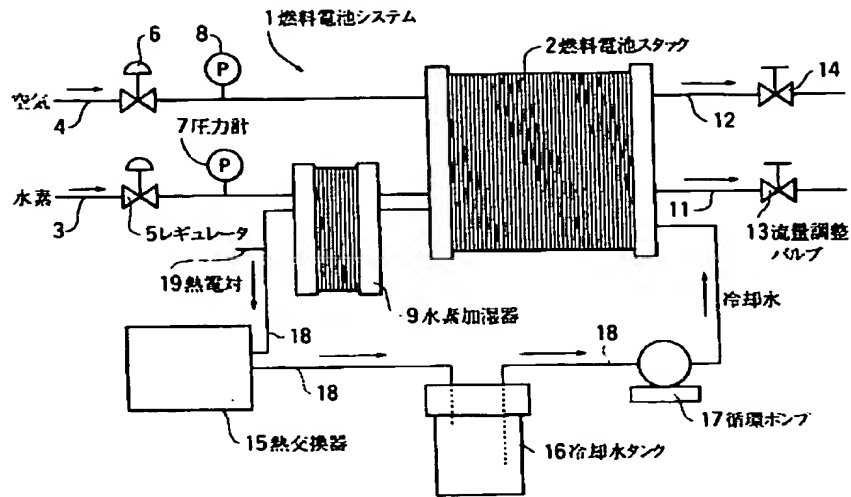
- 1 燃料電池システム
- 2 燃料電池スタック
- 3、4 供給管
- 5、6 レギュレータ
- 7、8 圧力計
- 9 水素加湿器
- 10 空気加湿器
- 13、14 流量調整バルブ
- 15 熱交換器
- 16 冷却水タンク
- 17 循環ポンプ
- 18 循環水配管
- 19 熱電対。

【図 2】

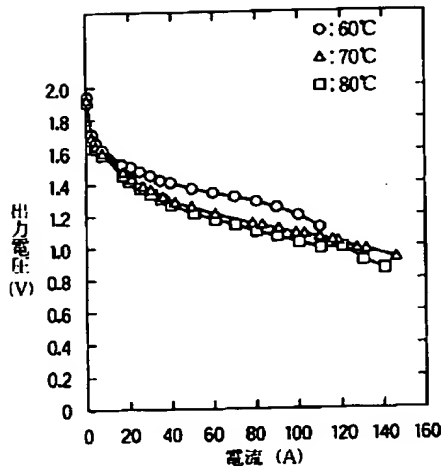


$P_{W(T)}$: 飽和水蒸気圧 i : 電流密度 (A/cm^2) P_C : 空気の供給圧
 P_A : 水素の供給圧 F : ファラデー定数 (C/mol) c : 空気の利用率
 a : 水素ガスの利用率 S : 見かけの水和量

【図6】



【図7】



【図8】

